

# EQUIPMENT FOR DESULFURIZATION OF BIOGAS

**Publication number:** JP2003277779

**Publication date:** 2003-10-02

**Inventor:** OGAWA NAOKI; NAGAYASU HIROTSUGU;  
MIYAMOTO MANABU; MATANO YASUHIRO

**Applicant:** MITSUBISHI HEAVY IND LTD

**Classification:**

- **International:** C10L3/10; H01M8/06; H01M8/12; C10L3/00;  
H01M8/06; H01M8/12; (IPC1-7): C10L3/10; H01M8/06;  
H01M8/12

- **European:**

**Application number:** JP20020087600 20020327

**Priority number(s):** JP20020087600 20020327

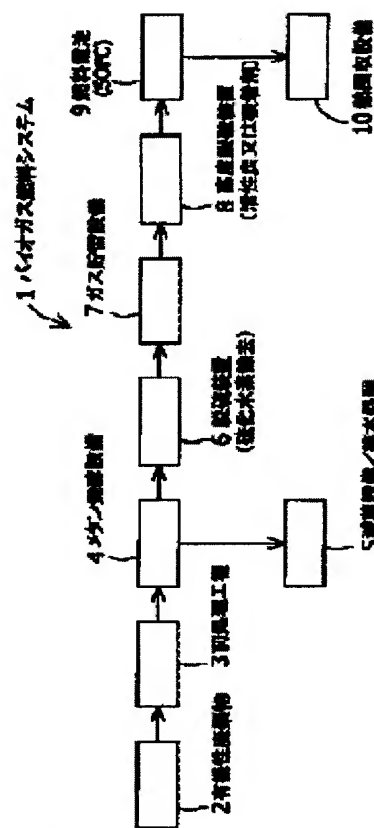
Report a data error here

## Abstract of JP2003277779

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To use a biogas having sulfur compounds removed therefrom at a high efficiency, as a fuel for a solid-electrolyte fuel cell.

**SOLUTION:** A biogas containing sulfur compounds, obtained by subjecting an organic substance to methane fermentation is sent to a desulfurizer 6. An adsorbent comprising an iron-base adsorbent is put in the desulfurizer 6, so that hydrogen sulfide in the sulfur compounds is desulfurized therein. An adsorbent comprising a zeolite-base adsorbent is put in a highly desulfurizing unit 8, so that sulfur compounds such as methyl sulfide and methyl mercaptan, which have not been removed in the desulfurizer 6, are desulfurized therein. A biogas having sulfur compounds completely desulfurized is fed to a fuel cell 9. The performance of the fuel cell can be maintained by using the biogas having sulfur compounds thus removed.

**COPYRIGHT:** (C)2004,JPO



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-277779

(P2003-277779A)

(43) 公開日 平成15年10月2日 (2003.10.2)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	デマコト*(参考)		
C 1 0 L	3/10	H 0 1 M	8/06	R	5 H 0 2 6
H 0 1 M	8/06		8/12		5 H 0 2 7
	8/12	C 1 0 L	3/00	B	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2002-87600(P2002-87600)

(22) 出願日 平成14年3月27日 (2002.3.27)

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都港区港南二丁目16番5号

(72) 発明者 小川 尚樹

兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号

三菱重工業株式会社高砂研究所内

(72) 発明者 長安 弘貢

兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号

三菱重工業株式会社高砂研究所内

(74) 代理人 100099623

弁理士 奥山 尚一 (外2名)

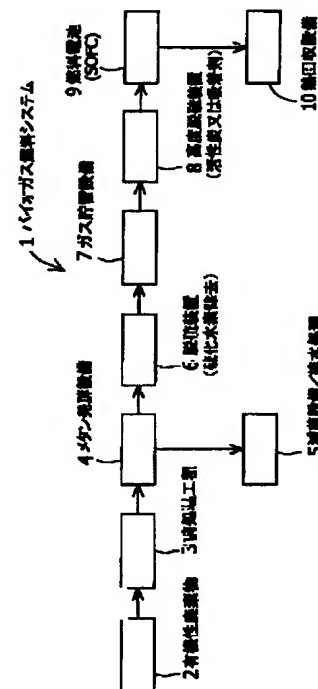
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 バイオガスの脱硫装置

## (57) 【要約】

【課題】 固定電解質型燃料電池の燃料として硫黄分を高効率で除去したバイオガスを用いること。

【解決手段】 脱硫装置6には、有機物をメタン発酵した硫黄分を含むバイオガスが移送される。脱硫装置6には吸着剤として鉄系吸着剤が収容され、硫黄分のうち硫化水素が脱硫される。高度脱硫装置8には、ゼオライト系吸着剤からなる吸着剤が収容され、脱硫装置6では除去しきれなかった硫化メチルやメチルメルカプタンの硫黄分が脱硫される。よって、燃料電池9には硫黄分が脱硫されたバイオガスが供給されることとなり、この硫黄分を取り除くことにより、燃料電池の性能が維持される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機物の発酵により生じたメタン及び硫黄分を含むバイオガスから上記硫黄分を除去するための脱硫装置と、バイオガスを燃料として化学的エネルギーを直接電気的エネルギーに変換する燃料電池とを備え、上記脱硫装置の下流側に硫化メチルとメチルメルカプタンを除去するための高度脱硫装置を設け、上記脱硫装置を通過した硫化メチルとメチルメルカプタンを高度脱硫装置によりバイオガスから除去したことを特徴とするバイオガスの脱硫装置。

【請求項2】 上記高度脱硫装置の上流側にバイオガスに含まれる水分を取り除く脱水装置を設けたことを特徴とする請求項1に記載のバイオガスの脱硫装置。

【請求項3】 上記高度脱硫装置が活性炭を硫黄分の脱硫剤とした第1の補助脱硫装置とゼオライト系吸着剤を硫黄分の脱硫剤とした第2の補助脱硫装置とを備え、第1の補助脱硫装置を第2の補助脱硫装置の上流側に配置するようにしたことを特徴とする請求項1または2に記載のバイオガスの脱硫装置。

【請求項4】 上記脱硫装置の脱硫剤として鉄系吸着剤を配設したことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のバイオガス脱硫装置。

【請求項5】 有機物の発酵により生じたメタン及び硫黄分を含むバイオガスから上記硫黄分を除去するための吸着剤を配設した脱硫装置と、バイオガスを燃料として化学的エネルギーを直接電気的エネルギーに変換する燃料電池とを備え、上記脱硫装置の上流側に硫黄分を硫化水素に反応させる加熱触媒装置を設けるとともに、燃料電池で発生した水素ガスを加熱触媒装置に供給し、上記バイオガスに含まれている硫黄分を硫化水素に反応させることを促進するようにしたことを特徴とするバイオガスの脱硫装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機物の発酵により生じた硫黄分を含むバイオガスから硫黄分を取り除いて、燃料電池に供給するバイオガスの脱硫装置に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、メタンガス等から取り出した水素と空気中の酸素を電気化学反応により、水の電気分解とは逆の反応をさせることによって、電気化学的エネルギーを直接電気として取出すもので、その技術が注目されている。また、燃料電池の技術として、リン酸型燃料電池（PAFC）と固体電解質型燃料電池（SOFC）が知られており、後者の固体電解質型燃料電池は、発電効率がよく、耐久性が高いことから注目されている。これらの燃料電池のうち、前者のリン酸型燃料電池に適用する燃料源として、有機発酵により生成したメタン発酵ガス（バイオガス）を用いているものが、特許第

3064272号に開示されている。図5は、そのバイオガスを原料とするリン酸型燃料電池の一例を示している。図中において、脱硫装置6には鉄系吸着剤を硫黄分の吸着剤として配設し、ガス貯留設備7を介して、硫黄分を除去してからバイオガスを燃料電池に送っている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】バイオガスは高効率なエネルギーを回収することができるが、バイオガス中には燃料電池の性能低下を引き起こす硫黄分が含まれており、その除去のために脱硫装置の設置が必須となっている。従来の脱硫設備では、鉄系吸着剤を用い、バイオガス中の硫黄分のうち硫化水素を硫化鉄に反応させて硫黄分を除去している。しかしながら、鉄系吸着剤からなる脱硫装置では、硫化水素を除去することができても、他のイオウ系不純物である硫化メチル、メチルメルカプタンについては除去が充分でなかった。このような硫黄分が残留すると、硫黄分が燃料電池に悪影響を及ぼし、電池性能の劣化により寿命が短くなったりする。なお、他方の固体電解質型燃料電池では、燃料としてバイオガスを用いた例がない。

【0004】本発明はこのような事情に鑑みてなされたもので、固定酸型燃料電池の燃料としてバイオガスを用い、このバイオガスから硫黄分を除去して燃料電池に硫黄分が導入されないようにするバイオガスの脱硫装置を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、有機物の発酵により生じたメタン及び硫黄分を含むバイオガスから上記硫黄分を除去するための脱硫装置と、バイオガスを燃料として化学的エネルギーを直接電気的エネルギーに変換する燃料電池とを備え、上記脱硫装置の下流側に硫化メチルとメチルメルカプタンを除去するための高度脱硫装置を設け、上記脱硫装置を通過した硫化メチルとメチルメルカプタンを高度脱硫装置によりバイオガスから除去するようにした。上記バイオガスの脱硫装置は、上記高度脱硫装置の上流側にバイオガスに含まれる水分を取り除く脱水装置を設けることができる。また、上記バイオガスの脱硫装置は、上記高度脱硫装置が活性炭を硫黄分の脱硫剤とした第1の補助脱硫装置とゼオライト系吸着剤を硫黄分の脱硫剤とした第2の補助脱硫装置とを備え、第1の補助脱硫装置を第2の補助脱硫装置の上流側に配置することができる。なお、上記脱硫装置の脱硫剤として鉄系吸着剤を配設することができる。また、上記目的を達成するために、有機物の発酵により生じたメタン及び硫黄分を含むバイオガスから上記硫黄分を除去するための鉄系吸着剤を配設した脱硫装置と、バイオガスを燃料として化学的エネルギーを直接電気的エネルギーに変換する燃料電池とを備え、上記脱硫装置の上流側に硫黄分を硫化水素に反応させる加熱触媒装置を設けるとともに、燃料電池で発生した水素ガ

スを加熱触媒装置に供給し、上記バイオガスに含まれている硫黄分を硫化水素に反応させることを促進するようにした。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明の第1の実施形態によるバイオガスの脱硫装置について、図面を参照しながら説明する。図1は、固体酸化物型燃料電池（SOFC）による有機性廃棄物2を用いたバイオガス燃料電池システム1のフロー図の一例である。有機性廃棄物2には、家庭、学校、レストラン等が排出する厨芥生ごみや、魚介肉類の加工場から出る加工ごみや、木屑、し尿汚泥、畜産ふん尿、下水汚泥等がある。バイオガスは、それらの廃棄物2を収集し、前処理工程3して有機系廃棄物2以外の異物を除去した後、廃棄物2を適度の大きさに粉砕する。

【0007】メタン発酵設備4では、汚泥等の水分を加えて、スラリー状としメタン発酵菌を主体として嫌気性微生物により有機物を発酵させる。そして、有機物の発酵によりメタンと二酸化炭素を主成分とするバイオガスを生成する。残りの水分や固形物は減菌処理して排水・廃棄処理5がなされる。他方、メタン発酵設備4にて生成したバイオガスは、脱硫装置6に送られる。この状態では、バイオガスには、硫化水素、硫化メチル、メチルメルカプタン等の硫黄系ガスや水分が含まれている。バイオガスは、脱硫装置6に移送されると脱硫装置6内に収容されている鉄系吸着剤に吸着されて硫化鉄となり、主として硫化水素が除去されたバイオガスは、ガス貯留設備7に充填される。

【0008】ガス貯留設備7の下流側（なお、本明細書ではバイオガスの流れの方向を下流側とし、その逆を上流側とする）には、本発明に関わる高度脱硫装置8が配設され、高度脱硫装置8には、吸着剤（脱硫剤）として活性炭または（及び）ゼオライト系吸着剤が配設されている。バイオガスが高度脱硫装置8を通過している間に、活性炭またはゼオライト系吸着剤が、鉄系吸着剤で取り除けなかった硫化メチルやメチルメルカプタンを吸着し、バイオガスから高い割合で硫黄分を除去できる。なお、これらの硫黄分を吸着するのは、ゼオライト系吸着剤が優るが活性炭と比べるとコスト高となる。こうした硫黄分を除去したメタンが含まれるバイオガスは、発電設備における燃料電池9の燃料となり、硫黄分が除去されていることから、燃料電池9への悪影響を阻止することができ、燃料電池9の性能の維持と、長寿命を図ることができる。

【0009】次に、本発明の第2の実施形態によるバイオガスの脱硫装置について、図2を参照しながら説明する。本実施形態では、高度脱硫装置8の脱硫に吸着剤としてゼオライト系吸着剤を用い、脱硫装置6と高度脱硫装置8との間に脱水装置（ミストトラップ）11を配設している。脱水装置11は、脱硫装置6とガス貯留設備

7またはガス貯留設備7と脱水装置11の間のいずれに配設してもよく、さらには、脱硫装置6の上流側に配設してもよい。また、脱水装置としては、空冷、水冷によりバイオガスを冷却して水分を凝縮してもよく、繊維質の間にバイオガスを通すようにして、バイオガス中の水分を繊維質に凝縮するようにしてもよい。こうした脱水装置11を配設したのは、水分があると硫黄分を除去する効率が落ちるゼオライト系吸着剤の特性を補填するものであり、水分除去によりゼオライト系吸着剤は効率良く硫黄分を除去することができる。なお、脱水装置11を脱硫装置6の上流側に配置した場合は、脱硫装置6に配設している鉄系吸着剤の水分による錆付きを同時に防止する役割も果たす。また、脱水装置11は、脱硫剤としてゼオライト系吸着剤に代えて活性炭を使用する場合にも、適用することができる。

【0010】次に、本発明の第3の実施形態によるバイオガスの脱硫装置について、図3を参照しながら説明する。本実施形態では、ガス貯留設備7を介して脱硫装置6と燃料電池9との間に、高度脱硫装置8としての第1補助脱硫装置13と第2補助脱硫装置14を設けている。上流側に配設した第1補助脱硫装置13には、硫黄分の脱硫に吸着剤としての活性炭を配設し、下流側に配設した第2補助脱硫装置13には、ゼオライト系吸着剤を配設している。

【0011】本実施形態では、脱硫装置6により硫化水素を脱硫した後、残りの硫黄分を高度脱硫装置8で脱硫する。高度脱硫装置8では、活性炭を吸着剤とした第1補助脱硫装置13で水分や硫化メチル及びメチルメルカプタンを吸着することを目的としているが、活性炭ではメチルメルカプタンを十分に吸着できない場合がある。よって、残りのメチルメルカプタンを第2補助脱硫装置14に配設したゼオライト系吸着剤によって吸着する。こうして、第1補助脱硫装置13に安価な活性炭を用い、第2補助脱硫装置14に高価なゼオライト系吸着剤を用いることにより、ゼオライト系吸着剤の使用量を軽減して高度脱硫装置8のコストの軽減を図っている。

【0012】次に、本発明の第4の実施形態によるバイオガスの脱硫装置について、図4を参照しながら説明する。本実施形態では、高度脱硫装置8を使用せずに、脱硫装置6の上流側に加温・触媒設備15を配設している。そして、燃料電池9で生成した水素を加温・触媒設備15に戻して水素を循環させている。このようにすると、加温・触媒設備15に導入されたバイオガスが循環水素と混合し、硫黄分に含まれている硫化メチル及びメチルメルカプタンが硫化水素に還元することになる。すると加温・触媒設備15から脱硫装置6に移送されたバイオガスが、硫化水素が鉄系吸着剤により吸着されて硫化水素が硫化鉄にされる。よって、燃料電池9には硫黄分が除去されたバイオガスが導入される。

【0013】以上、本発明の実施形態について説明した

が、勿論本発明は本発明の技術的思想に基づき種々の変形または変更が可能である。例えば、上記第3の実施形態では、脱水装置11を用いていないが、脱水装置11を脱硫装置6の上流側に、または脱硫装置6と第2補助脱硫装置14との間のいずれかに配置してもよい。また、上記各実施の形態では、固体電解質型燃料電池（SOFC）を用いて説明したが、本発明の各実施の形態で説明した脱硫装置や高度脱硫装置等から構成される脱硫設備は、リン酸型燃料電池（PAFC）にも適用が可能である。

#### 【0014】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の請求項1の発明は、有機物の発酵により生じたメタン及び硫黄分を含むバイオガスから上記硫黄分を除去するための鉄系吸着剤を備えた脱硫装置と、バイオガスを燃料として化学的エネルギーを直接電気的エネルギーに変換する燃料電池とを備え、上記脱硫装置とは別途、バイオガスの硫黄分に含まれる硫化メチルとメチルメルカプタンを除去するための高度脱硫装置を設けたので、燃料電池の性能を維持するとともにその高寿命を達成できる。本発明の請求項2の発明は、上記高度脱硫装置の上流側にバイオガスに含まれる水分を取り除く脱水装置を設けたので、高度脱硫装置が水分によりその性能が阻害されないようになる。本発明の請求項3の発明は、上記高度脱硫装置が活性炭を硫黄分の脱硫剤とした第1の補助脱硫装置とゼオライト系吸着剤を硫黄分の脱硫剤とした第2の補助脱硫装置とを備え、第1の補助脱硫装置を第2の補助脱硫装置の上流側に配置するようにしたので、2種類の吸着剤のうち高価な吸着剤の使用量を軽減でき、製造コストの軽減を図ることができる。本発明の請求項4の発明は、上記脱硫装置の脱硫剤として鉄系吸着剤を配設したので、脱硫装置のコストの軽減を図ることができる。本発明の請求項5の発明は、有機物の発酵により生じたメタン及び硫黄分を含むバイオガスから上記硫黄分を除去するための鉄系吸着剤を配設した脱硫装置と、バイオガ

スを燃料として化学的エネルギーを直接電気的エネルギーに変換する燃料電池とを備え、上記脱硫装置の上流側に硫黄分を硫化水素に反応させる加熱触媒装置を設けるとともに、燃料電池で発生した水素ガスを加熱触媒装置に供給し、上記バイオガスに含まれている硫黄分を硫化水素に反応させることを促進するようにしたので、鉄系吸着剤により効率良くバイオガスから硫黄分を除去することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施形態によるバイオガス燃料システムのフロー図である。

【図2】本発明の第2の実施形態によるバイオガス燃料システムの脱硫設備部のフロー図である（なお、脱硫装置より上流側は、図1を参照、以下の図も同様）。

【図3】本発明の第3の実施形態によるバイオガス燃料システムの脱硫設備部のフロー図である。

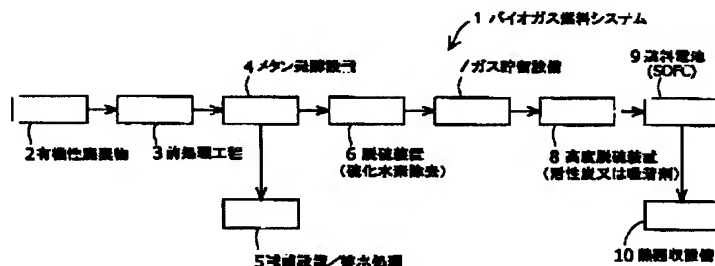
【図4】本発明の第4の実施形態によるバイオガス燃料システムの脱硫設備部のフロー図である。

【図5】従来例によるバイオガス燃料システムの脱硫設備部のフロー図である。

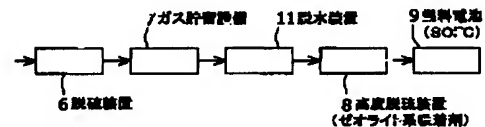
#### 【符号の説明】

- 1 バイオガス燃料システム
- 2 有機性廃棄物
- 3 前処理工程
- 4 メタン発酵設備
- 5 滅菌設備／排水処理
- 6 脱硫装置
- 7 ガス貯留設備
- 8 高度脱硫装置
- 9 燃料電池
- 10 熱回収設備
- 11 脱水装置
- 13 第1補助脱硫装置
- 14 第2補助脱硫装置
- 15 加湿・触媒設備

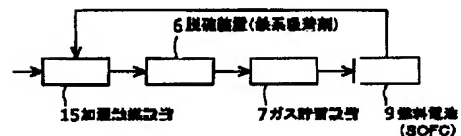
【図1】



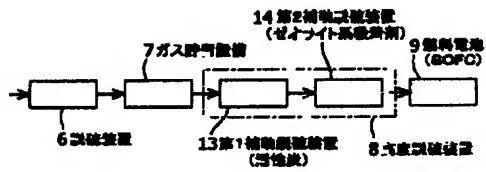
【図2】



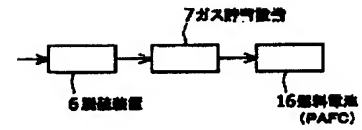
【図4】



【図3】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 宮本 学  
兵庫県神戸市兵庫区和田崎町一丁目1番1  
号 三菱重工業株式会社神戸造船所内

(72)発明者 股野 安浩  
兵庫県神戸市兵庫区和田崎町一丁目1番1  
号 三菱重工業株式会社神戸造船所内  
Fターム(参考) 5H026 AA06  
5H027 AA06 BA16